

25.1.2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 10 FEB 2005

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 1月29日

出願番号
Application Number: 特願2004-022012
[ST. 10/C]: [JP2004-022012]

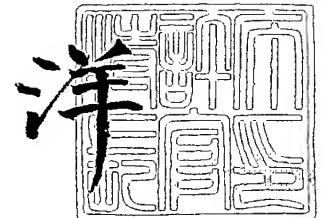
出願人
Applicant(s): ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 044001
【提出日】 平成16年 1月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 63/91
C08K 5/15
C08L 67/02

【発明者】
 【住所又は居所】 広島県大竹市白石 2 - 3 - 4 0 - 1 0 2
 【氏名】 坂西 裕一
【特許出願人】
 【識別番号】 000002901
 【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100090491
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三浦 良和
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 026033
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9402017

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

ポリエステルエラストマー (A) 100重量部に対し、分子内に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (B) 0.01～10重量部及び分子内に少なくとも2つ以上のカルボジイミド基を有し、一つのカルボジイミド基の両隣の炭素に、それぞれ、少なくとも一つの炭素数1～4のアルキル基又は電子的な反応速度低下効果を有する置換基を有するポリカルボジイミド化合物 (C) 0.01～10重量部を含有してなるポリエステルエラストマー組成物。

【請求項 2】

ポリエステルエラストマー (A) が、結晶性芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリエーテルおよび脂肪族ポリカーボネートの群から選ばれた少なくとも1種をソフトセグメントとして含むことを特徴とする請求項1記載のポリエステルエラストマー組成物。

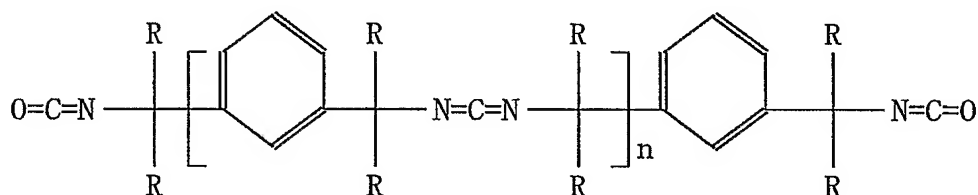
【請求項 3】

ソフトセグメントを構成する脂肪族ポリエステルが、ポリカプロラクトン成分からなることを特徴とする請求項2記載のポリエステルエラストマー組成物。

【請求項 4】

ポリカルボジイミド化合物 (C) が、下記一般式で表される化合物である請求項1に記載のポリエステルエラストマー組成物。

【化 1】



(式中、Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は電子的な反応速度低下効果を有する置換基であり、同じ炭素原子に結合する二つのRは共に同じであっても異なってもよく、但し同時に水素原子であることはない。nは2以上の整数である。)

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリエステルエラストマー組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエステルエラストマー、エポキシ化合物及びポリカルボジイミド化合物からなるポリエステルエラストマー組成物に関する。

本発明のポリエステルエラストマー組成物から得られた加工品は、耐加水分解性、耐熱性、耐油性、耐衝撃性および耐摩耗性に優れる。

【背景技術】

【0002】

ポリエステルエラストマーは、その優れた耐熱性、耐油性、耐衝撃性等の物性により、自動車部品等に好ましく用いられてきた。しかしながら、ポリエステルエラストマーは耐加水分解性に劣り、加工時点で熱劣化を起こし易く、強度や耐衝撃性の急激な低減や、成形加工時に熔融粘度が不安定であるとか自動車部品としての耐久性に問題がある等の重大な欠点を有している。

【0003】

ポリエステルエラストマーの耐加水分解性改善のため、過去に種々の検討がなされてきた。

特公平3-77826号公報には、ポリエステルエラストマーの耐加水分解性を改善するため、1官能エポキシ化合物と2官能エポキシ化合物を0.3～10重量%添加することが記載されている。（特許文献1参照。）

【0004】

特公平4-19267号公報には、1官能基以上のエポキシ化合物と耐候性安定剤および第3ホスフィンを添加することが記載されている。（特許文献2参照。）

【0005】

特開昭50-160362号公報には耐加水分解性改善のため、ポリカルボジイミドを0.1～10重量部添加することが記載されている。（特許文献3参照。）

ポリエステルの耐加水分解性改善の方法としてはポリカルボジイミドを添加する方法が最良であるが、従来のポリカルボジイミドは水とも反応するため、水との反応によりカルボジイミド濃度が低下してしまい、エステル加水分解によって発生するプロトン酸を捕捉するというポリカルボジイミド本来の役割を十分に果たせないという欠点があった。

【0006】

【特許文献1】特公平3-77826号公報（特開昭58-162654号公報、請求の範囲、364頁左下欄～右下欄、実施例1～5）

【特許文献2】特公平4-19267号公報（特開昭59-152947号公報、請求の範囲、364頁左下欄～右下欄、実施例1～5）

【特許文献3】特開昭50-160362号公報（請求の範囲、364頁右下欄、実施例1～2）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、主に耐加水分解性を改善し、耐熱性、耐油性、耐摩耗性および耐衝撃性に優れたポリエステルエラストマー組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、前記従来の技術に鑑みて、鋭意検討を重ねた結果、ポリエステルエラストマー（A）に特定量のエポキシ化合物（B）と水との反応性の低い特定のポリカルボジイミド化合物（C）を配合することにより従来よりもさらに耐加水分解性に優れたポリエステルエラストマー組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明の第1は、ポリエステルエラストマー (A) 100重量部に対し、分子内に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (B) 0.01~10重量部及び分子内に少なくとも2つ以上のカルボジイミド基を有し、一つのカルボジイミド基の両隣の炭素に、それぞれ、少なくとも一つの炭素数1~4のアルキル基又は電子的な反応速度低下効果を有する置換基を有するポリカルボジイミド化合物 (C) 0.01~10重量部を含有してなるポリエステルエラストマー組成物を提供する。

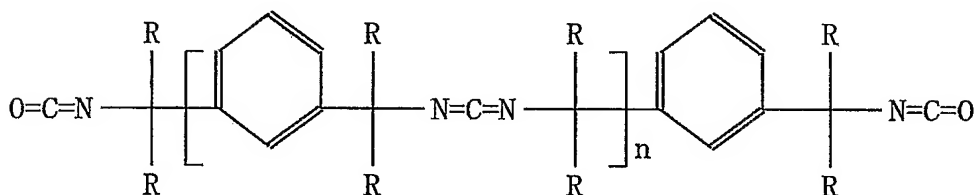
本発明の第2は、ポリエステルエラストマー (A) が、結晶性芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリエーテルおよび脂肪族ポリカーボネートの群から選ばれた少なくとも1種をソフトセグメントとして含むことを特徴とする本発明の第1記載のポリエステルエラストマー組成物を提供する。

本発明の第3は、ソフトセグメントを構成する脂肪族ポリエステルが、ポリカプロラクトン成分からなることを特徴とする本発明の第2記載のポリエステルエラストマー組成物を提供する。

本発明の第4は、ポリカルボジイミド化合物 (C) が、下記一般式で表される化合物である本発明の第1に記載のポリエステルエラストマー組成物を提供する。

【0010】

【化1】



(式中、Rは水素原子、炭素数1~4のアルキル基又は電子的な反応速度低下効果を有する置換基であり、同じ炭素原子に結合する二つのRは共に同じであっても異なってもよく、但し同時に水素原子であることはない。nは2以上の整数である。)

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、耐加水分解性、耐熱性、耐油性、耐摩耗性および耐衝撃性に優れたポリエステルエラストマー組成物が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明で用いるポリエステルエラストマー (A) は、芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリエーテルおよび脂肪族ポリカーボネートの群から選ばれた少なくとも1種をソフトセグメントとして含むポリエステルエラストマーである。

ハードセグメントとソフトセグメントの存在の仕方は特に制限はなく、ハードセグメント端部にソフトセグメント端部が結合した完全ブロック、ブロック端部にランダム部分が結合したブロック-ランダム、ブロック部分がランダムに存在するランダムブロックなど、又はこれらの混合物であってもよい。

【0013】

上記ハードセグメントとしての芳香族ポリエステルとしては、融点が200~300℃、好ましくは210~280℃のものであり、例えばポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等、及びこれらの混合物が挙げられる。また、上記融点の範囲内で、テレフタレートの一部がイソフタレートに置換されたものでも、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-カルボキシナフタレンなどが共重合された共重合ポリエステルでもよい。

【0014】

上記ソフトセグメントとしての脂肪族ポリエステルとしては、融点が170℃以下、好

ましくは融点を示さないものであり、例えばポリラクトン、脂肪族二塩基酸と脂肪族グリコールの縮合物、各種の脂肪族ヒドロキシアルキルカルボン酸の縮合物、及びこれらの混合物の縮合物に代表される脂肪族ポリエステルを挙げることができる。

ポリラクトンとしては、 ϵ -カプロラクトン、メチル化 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、エナントラクトンの各単独重合体もしくはこれら2種以上のモノマー共重合体、又はこれらの単独重合体もしくは共重合体の混合物が挙げられる。

ポリラクトンは、1官能もしくは多官能の開始剤をベースに上記モノマーを開環重合させて得られたものでも、対応するヒドロキシアルキルカルボン酸の縮合重合により得られたものでもよい。

これらの具体例としては、ポリカプロラクトン、カプロラクトン系共重合体、ポリ乳酸もしくはポリグリコール酸系共重合体、アジピン酸とエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等との縮合物、セバシン酸やコハク酸と上記グリコールとの縮合物等が例示できる。

これら自体の共縮合物や30重量%以下の芳香族ポリエステル樹脂を共縮合したものも含まれる。

ポリカプロラクトンやアジピン酸系ポリエステルが一般的に用いられるが、ポリカプロラクトンが耐熱性、耐久性、柔軟性の点で好ましい。

【0015】

上記ソフトセグメントとしての脂肪族ポリエーテルとしては、環状エーテルの重合物やグリコールの縮合物であり、また、カプロラクトンとの共重合物も含まれる。これらの具体例としてポリテトラメチレングリコール（ポリテトラメチレンエーテルグリコール）、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が例示できる。中でも、ポリテトラメチレングリコールが一般的に好ましく使用される。

【0016】

上記ソフトセグメントとしての脂肪族ポリカーボネートとしては、環状カーボネートの重合物や多価フェノールおよび／またはグリコールと、ホスゲンまたはジフェニルカーボネートとの縮合物であり、また、カプロラクトンとの共重合物も含まれる。ポリジメチルトリメチレンカーボネート、ポリモノメチルトリメチレンカーボネート、ポリトリメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート等が具体例としては例示できる。

【0017】

本発明で用いるポリエステルエラストマー（A）のハードセグメントとソフトセグメントとの構成割合は、ポリエステルエラストマー（A）に占めるハードセグメント含有量が50～90重量%、好ましくは60～80重量%の範囲である。ハードセグメント含有量が50重量%未満では耐熱性や耐油性が低下するため、また90重量%を上回る場合は耐衝撃性が低下するため、共に好ましくない。

なお、ハードセグメントとソフトセグメントとの合計は100重量%であり、ソフトセグメント中に30重量%以下の芳香族ポリエステル樹脂を共縮合したものでは、芳香族ポリエステル樹脂の融点が200～300℃の場合には、この部分の比率はハードセグメントに加えられる。

【0018】

ポリエステルエラストマー（A）の分子量は、固有粘度やGPC法により測定することにより算出できる。クロロホルム／ヘキサフルオロイソプロパノール＝9/1（容量比）を溶媒に用いる通常のGPC測定により算出された標準ポリスチレン換算数平均分子量が40,000～200,000、好ましくは40,000～150,000のものが、耐衝撃性と成形加工性とのバランスに優れ、好ましい。

【0019】

本発明に用いられるエポキシ化合物（B）は、分子内に1個以上のエポキシ基を有するものであれば特に制限されない。

エポキシ化合物（B）として、例えば、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンを反応

させて得られるビスフェノール型エポキシ化合物、ノボラック樹脂とエピクロルヒドリンより得られるノボラック型エポキシ樹脂、カルボン酸とエピクロルヒドリンより得られるグリシジルエステル類、脂環化合物から得られる脂環化合物型エポキシ化合物、アルコール性水酸基を有する脂肪族あるいは芳香族化合物とエピクロルヒドリンより得られるグリシジリエーテル類、エポキシ化ブタジエン、および二重結合を有する化合物と過酸化物から得られるエポキシ化合物がある。具体的にはメチルグリシジリエーテル、フェニルグリシジリエーテル、ジエチレングリコールジグリシジリエーテル、フタル酸ジグリシジリエーテル、テレフタル酸ジグリシジリエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジリエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメタノール-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸エステル、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（エポキシ化SBS）などが挙げられる。

好ましくは、分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物である。

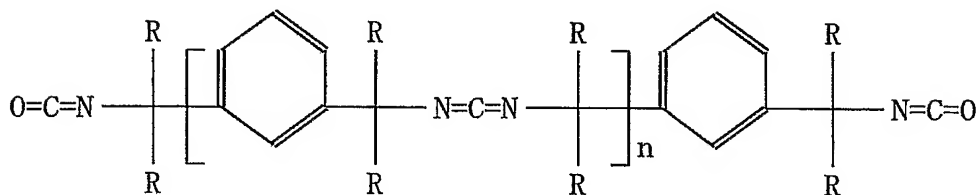
【0020】

本発明に用いられるポリカルボジイミド化合物（C）は、分子内に少なくとも2つ以上カルボジイミド基を有し、カルボジイミド基の両側の炭素にメチル基またはこれよりもバリューな置換基、または、電子的な反応速度低下効果を有する置換基を1つ以上有するものである。電子的な反応速度低下効果を有する置換基としては、具体的にはメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、クロル基、フルオロ基などのハロゲン原子またはハロゲン化アルキル基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、アリール基、アシル基等が挙げられる。ポリカルボジイミド化合物（C）は、例えば、ジイソシアネート化合物を原料として、加熱、脱炭酸反応により得られる。

ポリカルボジイミド化合物（C）としては、具体的には、下記化学式で表される化合物が挙げられる。

【0021】

【化2】



（式中、Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は電子的な反応速度低下効果を有する置換基であり、同じ炭素原子に結合する二つのRは共に同じであっても異なってもよく、但し同時に水素原子であることはない。Rは、好ましくはメチル基である。nは2以上の整数であり、好ましくは4以上であり、縮合度の異なる混合物であってもよい。芳香族環は一部又は全部が水素添加されていてもよい。）

【0022】

ポリカルボジイミド化合物（C）は、カルボジイミド基の水との反応を抑えた上で、系中に発生する酸のみを選択的に捕捉させることができる。

また、分子内のカルボジイミド基は4つ以上、分子量は1000以上のものが耐加水分解性の点で好ましい。ポリカルボジイミド化合物（C）中のカルボジイミド基含有率としては3重量%以上、好ましくは5～17重量%のものが挙げられる。

【0023】

本発明のポリエステルエラストマー組成物は、ポリエステルエラストマー（A）100重量部に対し、エポキシ化合物（B）0.01～10重量部及びポリカルボジイミド化合物（C）0.01～10重量部、好ましくはエポキシ化合物（B）0.1～5重量部及びポリカルボジイミド化合物（C）0.1～4重量部、さらに好ましくはエポキシ化合物（B）0.1～3重量部及びポリカルボジイミド化合物（C）0.5～3重量部を含有してなる。

エポキシ化合物（B）またはポリカルボジイミド化合物（C）が上記範囲より多すぎる

とポリエステルエラストマー組成物の耐熱性、耐油性、耐摩耗性、剛性等が低下し、少なすぎると、耐加水分解性の改善効果が小さいため好ましくない。

【0024】

本発明のポリエステルエラストマー組成物を得るには、公知の手段を用いることができる。例えば、所定量の各成分をヘンシェルミキサー、タンブラーブレンダー、ニーダー等の混合機で予備混合した後、押出機で混練したり、加熱ロール、バンバリーミキサーで熔融混練した後、ペレット化または粉碎処理することにより得ることができる。

【0025】

なお、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて各種添加剤、例えば充填剤、滑剤、補強剤、安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、色相改良剤等を添加してもよい。

【0026】

本発明のポリエステルエラストマー組成物は耐熱性、耐油性、耐摩耗性、耐衝撃性および耐加水分解性に優れる。本発明のポリエステルエラストマー組成物は、単独で使用されまたは他の樹脂と併用され、あるいは他の材料と複層して加工される。

加工品は、具体的には、ホース、チューブ、ベルト、ギア、コネクタ、タンク、バッテリー部品、ソケット、コード被覆、バンパー等、自動車、大型機械、産業用機械、家電製品等の部品に用いられる。

【0027】

(実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[評価方法]

50%モジュラス: JIS K7113

引張破断強度: JIS K7113

引張破断伸度: JIS K7113

ノッチ付きシャルピー耐衝撃強度: JIS K7111

耐水性試験: 95℃の熱水に試験片を浸漬し、JIS K7113 (引張試験) に準拠して測定した。表1の値は比較例2の引張破断伸度が50%に低下した時の熱水浸漬時間を100%とした場合に対する比較値である。

【0028】

[使用原料]

(ポリエステルエラストマー (A))

A-1: ポリブチレンテレフタレートとポリカプロラク톤のブロック共重合体 (東洋紡 (株) 製、ハードセグメントとしてポリブチレンテレフタレート成分60重量%含有、前述したGPCによる数平均分子量70000)

(エポキシ化合物 (B))

B-1: 脂環式エポキシ化合物 (ダイセル化学工業 (株) 製、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、「セロキサイド2021P」、エポキシ当量128~145)

B-2: グリシジルエステル化合物 (三井化学 (株) 製、「エポミック R540」、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、エポキシ当量151~172)

【0029】

(ポリカルボジイミド化合物 (C))

C-1: テトラメチルーm-キシリレンジイソシアネートを原料とするポリカルボジイミド化合物 (日清紡 (株) 製、「カルボジライトV-05」、カルボジイミド基含有率5重量%、数平均分子量1000)

(比較例用ポリカルボジイミド化合物 (D))

D-1: 水素添加メチレンジフェニルジイソシアネートを原料とするポリカルボジイミド化合物 (日清紡 (株) 製、「カルボジライトH MV-8CA」、カルボジイミド基含有率

8重量%、数平均分子量2000)

【0030】

(実施例1~3)

表1に記載の配合割合(単位:重量部)で、ポリエステルエラストマー(A)、エポキシ化合物(B)、ポリカルボジイミド化合物(C)を混合した。次いで30mmφの二軸押出機を用い、250℃で熔融混練、押出したストランドを水槽で冷却後、ペレタイザーでカッティングしてポリエステルエラストマー組成物のペレットを得た。得られたペレットは、120℃で窒素を流しながら5時間乾燥した。

上記ペレットを用い、射出成形機により、260℃で、引張用試験片とシャルピー衝撃試験用試験片を成形した。JIS K7113に準じて引張試験、煮沸水浸漬後の試験片の引張試験を行った。同様にJIS K7111に準じてシャルピー試験、JIS K7206に準じてビカット軟化温度試験を行い、結果を表1に記載した。

【0031】

(比較例1)

配合割合を表1記載の通りとした他は、実施例1と同様に行った。結果を表1に記載する。実施例1と比較し、エポキシ化合物を添加しない方が耐水性試験結果が悪く、耐加水分解性が低かった。

【0032】

(比較例2)

配合割合を表1記載の通りとした他は、実施例1と同様に行った。結果を表1に記載する。表1から分かるように耐水性試験結果が悪い。

【0033】

(比較例3)

配合割合を表1記載の通りとした他は、実施例1と同様に行った。結果を表1に記載する。表1から分かるように、ポリカルボジイミドの種類が異なる実施例1と比較し、明らかに耐水性試験結果が悪い。

【0034】

【表1】

表1

(配合単位:重量部)

		実 施 例			比 較 例		
		1	2	3	1	2	3
ポリエステル	A-1	100	100	100	100	100	100
エポキシ化合物	B-1					0.4	
	B-2	0.2	0.2	0.2		0.4	0.2
ポリカルボジイミド	C-1	0.8	1.2	2	0.8		
	D-1						0.8
50%モジュラス	MPa	16	16	15	16	15	15
引張破断強度	MPa	27	27	25	25	24	25
引張破断伸度	%	500	510	510	510	500	500
シャルピー衝撃値 (ノッチ付き)	kJ/m ²	NB	NB	NB	NB	NB	NB
耐水性試験	%	160	180	200	140	100	140
ビカット軟化温度	℃	170	170	171	170	170	171

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐加水分解性、耐熱性、耐油性、耐摩耗性および耐衝撃性に優れたポリエステルエラストマー組成物を提供する。

【解決手段】 ポリエステルエラストマー (A) 100 重量部に対し、分子内に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (B) 0.01～10 重量部及び分子内に少なくとも2つ以上のカルボジイミド基を有し、一つのカルボジイミド基の両隣の炭素に、それぞれ、少なくとも一つの炭素数1～4のアルキル基又は電子的な反応速度低下効果を有する置換基を有するポリカルボジイミド化合物 (C) 0.01～10 重量部を含有してなるポリエステルエラストマー組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 2 2 0 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 9 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府堺市鉄砲町 1 番地

氏 名

ダイセル化学工業株式会社